

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145268

(43)Date of publication of application : 24.05.1994

---

(51)Int.Cl. C08F297/08

---

(21)Application number : 04-296948

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.11.1992

(72)Inventor : SADATOSHI HAJIME  
KON SEIICHIRO  
SHINAGAWA FUMIHIKO  
SHIRATANI EISUKE

---

**(54) MODIFIED PROPYLENE BLOCK COPOLYMER****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a modified polypropylene block copolymer excellent in workability and mechanical properties and exhibiting an excellent transparency and gloss.

**CONSTITUTION:** This modified polypropylene block copolymer is obtained by melting and kneading a polypropylene block copolymer composed of 60 to 90wt.% polymer unit (component A) containing propylene units as the main component and 10 to 40wt.% ethylene-propylene copolymer unit (component B) containing 20 to 50wt.% ethylene units and exhibiting 2.0 to 6.5dl/g intrinsic viscosity ( $[\eta]$ B) and satisfying 1.8 ratio ( $[\eta]$ B/ $[\eta]$ A) of the intrinsic viscosity ( $[\eta]$ B) of the component B to that ( $[\eta]$ A) of the component A so that the decomposition degree and the melt expansion coefficient may be 0.20 to 0.60 and 1.30, respectively.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145268

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月24日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 F 297/08

識別記号

MRH

庁内整理番号

7142-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-296948

(22)出願日 平成 4 年(1992)11月 6 日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号

(72)発明者 貞利 甫

千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 今 誠一郎

千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 品川 史彦

千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改質ポリプロピレンブロック共重合体

(57)【要約】

【目的】加工性、機械的性質が優れ、さらに透明性、光沢性の良好な改質ポリプロピレンブロック共重合体を提供する。

【構成】プロピレンを主体とした重合体部分 (A成分) 60~90重量%と、エチレン含有量が20~50重量%でその極限粘度 ( $[\eta]$  B) が2.0~6.5dl/gであるエチレン-プロピレン共重合部分 (B成分) 10~40重量%とからなり、かつB成分の極限粘度 ( $[\eta]$  B) とA成分の極限粘度 ( $[\eta]$  A) の比 ( $[\eta]$  B /  $[\eta]$  A) が1.8以下であるポリプロピレンブロック共重合体を熔融混練し、分解度を0.20~0.60、熔融膨張比 (SR) を1.30以上とすることを特徴とする改質ポリプロピレンブロック共重合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】プロピレンを主体とした重合体部分（A成分）60～90重量%と、エチレン含有量が20～50重量%でその極限粘度（ $[\eta]$  B）が2.0～6.5 dl/gであるエチレン-プロピレン共重合体部分（B成分）10～40重量%とからなり、かつB成分の極限粘度（ $[\eta]$  B）とA成分の極限粘度（ $[\eta]$  A）の比（ $[\eta]$  B /  $[\eta]$  A）が1.8以下であるポリプロピレンブロック共重合体を熔融混練し、分解度を0.20～0.50、熔融膨張比（SR）を1.30以上とすることを特徴とする改質ポリプロピレンブロック共重合体。

【請求項2】熔融混練温度が285℃以上である請求項1記載の改質ポリプロピレンブロック共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は改質ポリプロピレンブロック共重合体に関する。さらに詳しくは、加工性、機械的性質が優れ、さらに外観、透明性、光沢性の良好な改質ポリプロピレンブロック共重合体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリプロピレンは、加工性、機械的性質、光学的性質、包装適性等が優れていることから射出成形、フィルム成形、ブロー成形などが施され、各種分野に使用されている。

【0003】ポリプロピレンブロック共重合体についても、低温での耐衝撃性、耐熱性が優れるためにそれぞれの分野で広く使用されているが、プロピレン単独重合体やプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体に比較して、加工性と外観、透明性、光沢のバランスの点で不十分なものであり、用途によっては使用に制限がある。このため、加工性と外観、透明性、光沢と機械的性質のバランスを改良したポリプロピレンブロック共重合体の開発が要望されている。このようなことからポリプロピレンブロック共重合体の加工性と透明性、または光沢性と機械的性質などのバランスを改良する試みがいくつかなされてきた。

【0004】特開昭48-21731号公報、特公昭58-7665号公報、特開昭58-76444号公報、特開昭60-81206号公報、特開昭61-211306号公報には、特定のポリプロピレンブロック共重合体を用いて有機過酸化物の存在下に熱処理、具体的には190～250℃で熱処理を行う改質ポリプロピレンブロック共重合体の製造方法が示されている。しかしながら、これらの方法では、加工性と機械的性質のバランスについては改良されるものの、透明性、光沢の改良の点でいずれにおいても未だ不十分なものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前述の従来技術の欠点を解消し、加工性と機械的性質が優れ、

さらに外観、透明性、光沢性の良好なポリプロピレンブロック共重合体を開発すべく検討を行った。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】ポリプロピレンブロック共重合体において、例えばエチレン-プロピレン共重合体部分のエチレン含有量を20重量%未満にするか、またはエチレン-プロピレン共重合体部分の極限粘度を2.0 dl/g未満にすることにより、透明性や光沢性はかなり改良できることが判明したが、前者においては低温の耐衝撃性又は引裂強度などの機械的性質が劣り、後者においては製品の粘着性および耐溶剤性などが劣り、やはり使用に制限があり不満足なものであった。

【0007】本発明者らは種々の検討の結果、プロピレン重合体部分とエチレン-プロピレンランダム共重合体部分からなる特定のポリプロピレンブロック共重合体を熔融混練し、かつ分解度および熔融膨張比（SR）を特定の範囲とすることにより上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明は、プロピレンを主体とした重合体部分（A成分）60～90重量%と、エチレン含有量が20～50重量%でその極限粘度（ $[\eta]$  B）が2.0～6.5 dl/gであるエチレン-プロピレン共重合体部分（B成分）10～40重量%とからなり、かつB成分の極限粘度（ $[\eta]$  B）とA成分の極限粘度（ $[\eta]$  A）の比（ $[\eta]$  B /  $[\eta]$  A）が1.8以下であるポリプロピレンブロック共重合体を熔融混練し、分解度を0.20～0.50、熔融膨張比（SR）を1.30以上とすることを特徴とする改質ポリプロピレンブロック共重合体である。

【0009】以下、本発明を具体的に詳述する。本発明に用いるポリプロピレンブロック共重合体に於けるA成分とB成分の割合は、低温の耐衝撃性や耐熱性などの点からA成分が60～90重量%、B成分が10～40重量%の範囲であることが必要である。

【0010】A成分が90重量%を越えB成分が10重量%未満では低温での耐衝撃性が劣り、A成分が60重量%未満でB成分が40重量%を越えると耐熱性が劣るかまたは粘着性が増大するなどポリプロピレンブロック共重合体が有する好ましい特性が損なわれ、本発明の目的が達成されない。A成分とB成分の割合は、A成分が60～80重量%、B成分が20～40重量%の範囲が好ましく、A成分が65～75重量%、B成分が25～35重量%の範囲がさらに好ましい。

【0011】エチレン-プロピレン共重合体（B成分）は、エチレン含有量が20～50重量%であり、極限粘度（ $[\eta]$  B）が2.0～6.5 dl/gであることが必要である。B成分のエチレン含有量が20重量%未満であると低温での耐衝撃性または引裂強度などの機械的性質が低下し、 $[\eta]$  Bが2.0 dl/g未満では粘着性や耐溶剤性が劣る。エチレン含有量が50重量%を越

えるかまたは $[\eta]$  Bが6.5 dl/gを超えたものでは透明性、光沢性が劣り本発明の目的を達成できない。B成分は、エチレン含有量が25~45重量%、 $[\eta]$  Bは2.5~5.0 dl/gのものが好ましく、2.5~4.5 dl/gのものが更に好ましい。

【0012】B成分は、エチレンとプロピレンを実質的にランダム共重合したものであるが、エチレン、プロピレンのほかに少量のブテン-1等の $\alpha$ -オレフィンを共重合したものであってもよい。

【0013】プロピレンを主体とした重合体部分(A成分)は、耐熱性、剛性などの点から、融点が160℃以上のプロピレン単独重合体が好ましいが、融点が150℃以上の範囲のものであれば、プロピレンと少量のエチレン、ブテン-1などの $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であつてもよい。

【0014】またA成分の極限粘度( $[\eta]$  A)は、機械的性質などの点から、2.0~4.0の範囲のものが好ましい。

【0015】さらに本発明に用いるポリプロピレンブロック共重合体は、B成分とA成分の極限粘度の比( $[\eta]$  B/ $[\eta]$  A)が1.8以下であることが必要である。 $[\eta]$  B/ $[\eta]$  Aが1.8を超えるとフィルムにフィッシュアイが発生して外観が損なわれるため使用できない。

【0016】改質前ポリプロピレンブロック共重合体の極限粘度( $[\eta]$  AB)は、透明性や機械的性質の点から、2.0~4.5 dl/gの範囲が好ましく、2.0~3.5 dl/gの範囲が更に好ましい。

【0017】本発明に用いる改質前のポリプロピレンブロック共重合体は、例えばチーグラ-ナック型触媒を用いて、公知のスラリ重合法やバルク重合法、気相重合法を適用して、A成分とB成分とをそれぞれ別々の槽で重合し、その後両者を混合する方法や、同一の重合槽中においてA成分を重合した後、引き続いてB成分を重合する回分式重合法、さらには、2槽以上からなる重合槽を用いて、前段の槽でA成分を重合した後、引き続いて後段の槽でB成分を重合する連続式重合法などの方法で製造が可能である。

【0018】具体的には、例えば、(a) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物の共存下、一般式 $Ti(O-R^1)_nX_{4-n}$  ( $R^1$ は炭素数が1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子、nは $0 < n \leq 4$ の数字を表わす。)で表されるチタン化合物を、有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物及び、エーテル化合物と四塩化チタンとの混合物で処理して得られる三価のチタン化合物含有固体触媒成分、(b)有機アルミニウム化合物(c) Si-OR<sup>2</sup>結合( $R^2$ は炭素数が1~20の炭化水素基である。)を有するケイ素化合物よりなる触媒系、あるいは(a)一般式 $Ti(OR^1)_nX_{4-n}$  ( $R^1$ は炭素数が1~20の炭化水

素基、Xはハロゲン原子、nは $0 < n \leq 4$ の数字を表わす。)で表されるチタン化合物を、一般式 $AlR^2_mY_{3-m}$  ( $R^2$ は炭素数が1~20の炭化水素基、Yはハロゲン原子、mは $1 \leq m \leq 3$ の数字を表わす。)で表される有機アルミニウム化合物で還元して得られる炭化水素溶媒に不溶のヒドロカルビルオキシ基を含有する固体生成物を、エチレンで予備重合処理したのち、炭化水素溶媒中エーテル化合物及び四塩化チタンの存在下に80℃~100℃の温度でスラリ状態で処理して得られるヒドロカルビルオキシ基含有固体触媒成分、(b)有機アルミニウム化合物よりなる触媒系などのチーグラ-ナック型触媒を用いて、(b)成分中のAl原子/(a)成分中のTi原子のモル比を1~2000、好ましくは5~1500、(c)成分/(b)成分中のAl原子のモル比を0.02~500、好ましくは0.05~50となるように使用し、重合温度20~150℃、好ましくは50~95℃、重合圧力は大気圧~40 kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは2~40 kg/cm<sup>2</sup> Gの条件下に、第1工程で不活性溶剤の存在下又は不存在下にプロピレンと分子量調節のため水素を供給してプロピレンを主体とした重合体部分(A成分)を重合した後、引き続いて第2工程でプロピレンとエチレンと水素を供給してエチレン-プロピレン共重合体部分(B成分)を重合することによって製造できる。

【0019】本発明の改質ポリプロピレンブロック共重合体は、前記の改質前ポリプロピレンブロック共重合体を熔融混練してなり、分解度が0.20~0.50、かつ熔融膨張比(SR)が1.30以上とするものである。分解度が0.20未満では透明性や光沢性が劣り、一方、分解度が0.50を超えると低温での耐衝撃性などの機械的性質や耐溶剤性が劣り、本発明の目的が達成されない。また分解度が0.20~0.50の範囲にあつても、熔融膨張比(SR)が1.30未満のものでは透明性や光沢性が劣り、本発明の目的が達成できない。分解度は0.25~0.45の範囲が好ましく、熔融膨張比(SR)は1.30~1.70の範囲のものが好ましく、1.30~1.60の範囲のものが更に好ましい。

【0020】本発明の改質ポリプロピレンブロック共重合体は、前記のポリプロピレンブロック共重合体を285℃以上の温度で熔融混練することにより製造する方法が透明性や光沢性を優れたものとするために好ましい方法である。また、285℃以上の温度で熔融混練しても、分解度が0.20~0.50の範囲をはずれるか又は熔融膨張比(SR)が1.30未満のものでは、透明性や光沢性、または機械的性質が劣り、本発明の目的が達成されない。熔融混練温度は、285~350℃が好ましく、290~340℃が更に好ましい。

【0021】熔融混練する方法は、例えば一軸押出機、二軸混練機など公知の押出機また混練機を用いて不活性

気体中で、または空気を遮断した状態でラジカル発生剤の不存在下または存在下において実施される。この場合、混練温度は必ずしも押出機または混練機の加熱・混練部分の全部が285℃以上である必要はなく、分解度が0.20～0.50の範囲に分解し得る条件を満たすものであれば、その一部分が285℃以上であってもよい。

【0022】また、ラジカル発生剤の存在は必ずしも必要としないが、公知の過氧化物、ジアゾ化合物などを必要に応じて用いることができる。この場合、ラジカル発生剤としては、130℃における半減期が2.0～10.0時間程度のものが好ましく、このようなラジカル発生剤としては、2,5-ジメチル2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジクミルパーオキサイド、ジターシャリブチルパーオキサイド、ターシャリブチルクミルパーオキサイドが例示されるが、特に好ましいものは、2,5-ジメチル2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキシン-3である。

【0023】本発明で得られる改質ポリプロピレンブロック共重合体は、プロピレンが本来有する機械的性質を損なうことなく加工性が良好であり、さらに製品の外觀、透明性、光沢性が良好なものであるので、フィルム成形分野で好適に使用が可能であり、中でもフィルム成形分野のTダイ製膜法による未延伸フィルムの製造に特に好適に使用される。

【0024】本発明の改質ポリプロピレンブロック共重合体は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、抗ブロッキング剤、造核剤等を必要に応じて含むことができる。

#### 【0025】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例のみに限定されるものではない。なお、発明の詳細な説明および実施例中の各項目の測定値は、下記の方法で測定した。

#### 【0026】(1) A成分、B成分の含有量

A成分およびB成分の重合時の物質収支から、A成分の含有量(PA)、およびB成分の含有量(PB)を求めた。

#### 【0027】(2) 極限粘度(〔η〕)

ウペローデ型粘度計を用いて135℃テトラリン中で測定を行った。

A成分、B成分の極限粘度(〔η〕A、〔η〕B)：第1工程のA成分の重合終了後に測定した極限粘度〔η〕Aと、第2工程の重合終了後に測定した極限粘度〔η〕AB、およびA成分の含有量(PA)、B成分の含有量(PB)から、次式によりB成分の極限粘度〔η〕Bを決定した。

$$[\eta] A \times PA / 100 + [\eta] B \times PB / 100 = [\eta] AB$$

#### 【0028】(3) エチレン含有量

高分子分析ハンドブック(1985年、朝倉書店発行)の256～257ページ「(ii)ブロック共重合体」の項記載の方法によってIRスペクトル法で決定した。

#### 【0029】(4) 分解度

第2工程の重合終了後に測定した極限粘度〔η〕ABと、溶融混練後の極限粘度〔η〕1から、次式により決定した。

$$\text{分解度} = ([\eta] AB - [\eta] 1) / [\eta] AB$$

#### 【0030】(5) メルトフローレイト(MFR)

JIS K7210に従い、条件-14の方法で測定した。

#### 【0031】(6) 溶融膨張比(SR)

JIS K7210に従うメルトフローレイト(MFR)測定時の押出物の直径を測定し、次式から計算した。

$$SR = (\text{押出物の直径}) / (\text{オリフィスの直径})$$

#### 【0032】(7) 融点(Tm)

示差走査熱量計(パーキンエルマー社製DSC)を用いて、あらかじめ試片10mgを窒素雰囲気下で220℃で5分間溶融した後、5℃/分の降温速度で40℃まで降温する。その後、5℃/分で昇温させて、得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピーク温度を融点(Tm)とした。なお、本測定器を用いて5℃/分の昇温速度で測定したインジウム(In)の融点は、156.6℃であった。

#### 【0033】加工性：

##### (8) 樹脂圧

50mmφ Tダイ製膜機で、ダイ温度280度、スクリュウ回転数40rpmで溶融押出しを行った際の樹脂圧を測定した。

【0034】フィルム特性：厚みが30μmのフィルムについて測定した。

##### (9) 外観

目視により、直径が200μm以上のフィッシュアイ(FA)を観測して、FE個数が約10個/1000cm<sup>2</sup>以下のものを良好、約15個/1000cm<sup>2</sup>以上のものを不良とした。

##### (10) ヘイズ

JIS K7105に従い測定した。

##### (11) グロス

JIS K7105に従い45度鏡面光沢度を測定した。

#### 【0035】(12) 耐衝撃性

-10℃において、東洋精機製フィルムインパクトテスターを使用して、直径15mmの半球状衝撃頭を用いて、フィルムの衝撃強度を測定した。

#### 【0036】(13) 引裂強度

JIS K7128 B法に従い、試験片の縦方向(M

D) の引裂強度を測定し、 $\text{kg/cm}$ で表示した。

【0037】(14) 耐ブロッキング性

225mm×50mmのフィルムを用いて、フィルム同志を重ね合わせ、100mm×50mmの範囲を $40\text{g/cm}^2$ の荷重下で $60^\circ\text{C}$ 、3時間状態調整を行った。その後、 $23^\circ\text{C}$ 、湿度50%の雰囲気下に30分以上放置し、島津製作所製ブロッキングテスターを用いて $20\text{g/分}$ の剥離荷重速度で、試料の剥離に要する強度を測定した。

【0038】(15) 耐溶剤性

FDA177.1520(d)(3)(ii)に記載の方法に従って、厚み $60\mu$ のフィルムの $50^\circ\text{C}$ 、 $n$ -ヘキサン抽出量を測定した。

【0039】参考例

(a) 有機マグネシウム化合物の合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計を備えた1Lのフラスコをアルゴンで置換した後、グリニヤール用削状マグネシウム $32.0\text{g}$ を投入した。滴下ロートにブチルクロリド $120\text{g}$ とジブチルエーテル $500\text{ml}$ を仕込み、フラスコ中のマグネシウムに約 $30\text{ml}$ 滴下し、反応を開始させた。反応開始後、 $50^\circ\text{C}$ で4時間かけて滴下を続け、滴下終了後、 $60^\circ\text{C}$ で更に1時間反応を続けた。その後、反応溶液を室温に冷却し、固形分を濾別した。ジブチルエーテル中のブチルマグネシウムクロリドを1規定硫酸で加水分解し、指示薬としてフェノールフタレインを使用して1規定水酸化ナトリウム水溶液で逆滴定して濃度を決定したところ、濃度は $2.1\text{mol/L}$ であった。

【0040】(b) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた $500\text{ml}$ のフラスコをアルゴンで置換したのち、ヘキサン $240\text{ml}$ 、テトラブトキシチタン $5.4\text{g}$ ( $15.8\text{mmol}$ )およびテトラエトキシシラン $61.4\text{g}$ ( $295\text{mmol}$ )を投入し、均一溶液とした。次に、(a)で合成した有機マグネシウム化合物 $150\text{ml}$ を、フラスコ内の温度を $5^\circ\text{C}$ に保ちながら、滴下ロートから4時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌したのち室温で固液分離し、ヘキサン $240\text{ml}$ で3回洗浄を繰り返したのち減圧乾燥して、茶褐色の固体生成物 $45.0\text{g}$ を得た。

【0041】固体生成物中にはチタン原子が1.7重量%、エトキシ基が33.8重量%、ブトキシ基が2.9重量%含有されていた。又、この固体生成物のCu-K $\alpha$ 線による広角X線回折図には、明瞭な回折ピークは全く認められず、非晶構造であった。

【0042】(c) エステル処理固体の合成

$100\text{ml}$ のフラスコをアルゴンで置換した後、(b)で合成した固体生成物 $6.5\text{g}$ 、トルエン $16.2\text{ml}$ およびフタル酸ジイソブチル $4.3\text{ml}$ ( $16\text{mmol}$ )を加え、 $95^\circ\text{C}$ で1時間反応を行った。反応後、固

液分離し、トルエン $33\text{ml}$ で3回洗浄を行った。

【0043】(d) 固体触媒の合成(活性化処理)

上記(c)での洗浄終了後、フラスコにトルエン $16.2\text{ml}$ 、フタル酸ジイソブチル $0.36\text{ml}$ ( $1.3\text{mmol}$ )、ブチルエーテル $2.2\text{ml}$ ( $13\text{mmol}$ )および四塩化チタン $38.0\text{ml}$ ( $346\text{mmol}$ )を加え、 $95^\circ\text{C}$ で3時間反応を行った。反応終了後、 $95^\circ\text{C}$ で固液分離した後、同温度でトルエン $33\text{ml}$ で2回洗浄を行った。上述したフタル酸ジイソブチルとブチルエーテル及び四塩化チタンとの混合物による処理を同一条件で更にもう一度繰り返し、ヘキサン $33\text{ml}$ で3回洗浄して、黄土色の固体触媒 $5.0\text{g}$ を得た。固体触媒中には、チタン原子が2.1重量%、マグネシウム原子が19.9重量%、フタル酸エステルが12.7重量%含まれていた。

【0044】実施例1

(a) 触媒成分

十分に精製したヘキサン $150\text{L}$ を $250\text{L}$ の攪拌機付反応器に添加し、系内を十分チン置換したのち、トリエチルアルミニウム(以下TEAと略す) $3.2\text{mol}$ 、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン(以下CHEDMSと略す) $0.32\text{mol}$ および前記参考例で得た固体触媒をTi原子に換算して $51.8\text{g}$ 添加する。 $25^\circ\text{C}$ を維持しながらプロピレン $2.8\text{kg}$ を2時間にわたって連続的に添加した。

【0045】(b) 重合

各槽が内容積 $20\sim 45\text{m}^3$ の直列の気相重合槽3槽からなる装置を用いた。3槽をそれぞれX、Y、Zとする。X、Y槽でプロピレンの単独重合を行う。圧力は、X槽 $20\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、Y槽 $17\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、温度はX、Y槽共に $80^\circ\text{C}$ で重合を行った。反応時間はX、Y槽の合計した平均の滞留時間7時間となるように(a)で調製した触媒成分を連続的にX槽に供給した。同時にX槽にTEA  $2\text{mol/hr}$ 、CHEDMS  $0.3\text{mol/hr}$ 供給し、さらにX、Y槽での $\text{H}_2$ 濃度が $0.02\%$ になるように $\text{H}_2$ を連続的に供給した。

【0046】Y槽を出たポリマーをZ槽に移送し、圧力 $14\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、温度 $70^\circ\text{C}$ 、滞留時間3時間でプロピレンとエチレンを重合した。エチレン濃度は $21\%$ 、 $\text{H}_2$ 濃度が $0.4\%$ になるようにエチレン、プロピレン、 $\text{H}_2$ を供給した。

【0047】得られたポリプロピレンブロック共重合体は極限粘度( $[\eta]$ AB) $3.13\text{dl/g}$ で、A成分の含有量 $67\text{重量}\%$ 、極限粘度( $[\eta]$ A) $2.9\text{dl/g}$ 、B成分が含有量 $33\text{重量}\%$ 、エチレン含有量 $32\text{重量}\%$ 、極限粘度( $[\eta]$ B) $3.6\text{dl/g}$ 、 $[\eta]\text{B}/[\eta]\text{A}$   $1.2$ であった。

【0048】このブロック共重合体粉末 $100\text{重量部}$ に、ステアリン酸カルシウム $0.1\text{重量部}$ 、スミライザーBHT(住友化学工業(株)製) $0.2\text{重量部}$ 、イル

ガノックス1010 (チバガイギー社製) 0.1重量部、2,5-ジメチル2,5-ジ (ターシャリブチルパーオキシ) ヘキサン0.01重量部を加えヘンシェルミキサーで混合した後、 $L/D=25$ の300mmφ単軸押出機を用いてシリンダーゾーンNo. 1~2が280℃、No. 3~4が300℃、No. 5~8が230~270℃、ダイス200℃の温度で、スクリュウ回転数70rpmの条件下で熔融押出しを行いペレット化した。この場合の押出機を通る重合体の滞留時間は2~3分間であった。ペレットは、メルトフローレイト 3.8g/10分、SR 1.42、融点164℃、極限粘度 ( $[\eta]$ ) 1.80 dl/gであり、分解度は0.42であった。

【0049】次いで、得られたペレットを50φT-ダイ製膜機でダイ温度280℃、スクリュウ回転数40rpmで熔融押出しを行い、30℃の冷却水を通水した冷却ロールで冷却して、厚さ30μ、60μの未延伸フィルムを得た。製膜中にシリンダー部とダイ部の中間位置で観測した樹脂圧は、126kg/cm<sup>2</sup>Gであった。前記の未延伸フィルムのヘイズ、グロス、衝撃強度、引裂強度、耐ブロッキング性および耐溶剤性を表2に示した。

#### 【0050】実施例2

実施例1のブロック共重合体粉末を用いて、混合工程において、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、スミライザーBHT (住友化学工業 (株) 製) 0.2重量部、イルガノックス1010 (チバガイギー社製) 0.1重量部を加えヘンシェルミキサーで混合した後、 $L/D=25$ の20mmφ二軸押出機を用いて、シリンダーゾーンNo. 1が220℃、No. 2~3が330℃、ダイスが330℃の温度で、スクリュウ回転数100rpmの条件下で熔融押出しを行いペレット化した。この場合の押出機を通る重合体の滞留時間は約1分間であった。ペレットは、メルトフローレイト2.3g/10分、SR 1.56、融点164℃、極限粘度 ( $[\eta]$ ) 2.08 dl/gであり、分解度は0.34であった。このペレットについて実施例1と同様に製膜、評価を実施した。評価結果を表2に示した。

#### 【0051】比較例1

実施例1のブロック共重合体粉末を用いて、 $L/D=28$ の単軸押出機により熔融押出し時の温度条件を、シリンダーゾーンNo. 1が200℃、No. 2~4が220℃、ダイスが220℃の温度で、滞留時間は約1.5分間でペレット化した以外は実施例2と同様に実施し評価した。評価結果を表2に示した。

#### 【0052】比較例2

加えた添加剤を、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、スミライザーBHT (住友化学工業 (株) 製) 0.2重量部、イルガノックス1010 (チバガイギー社製) 0.1重量部、2,5-ジメチル2,5-ジ (ター

シャリブチルパーオキシ) ヘキサン0.045重量部とした以外は、比較例1と同様に実施し評価した。結果を表2に示した。

#### 【0053】比較例3

ペレット化時の熔融押出し時の温度条件をシリンダーゾーンNo. 1が220℃、No. 2~4が280℃、ダイス280℃の温度で実施した以外は、実施例2と同様にペレット化、製膜を行い評価した。評価結果を表2に示した。

#### 【0054】実施例3

重合工程において、第1工程でH<sub>2</sub>濃度、第2工程でエチレン、H<sub>2</sub>濃度および重合量を変更した以外は、実施例1と同様に実施し、極限粘度 ( $[\eta]$ ) AB) 3.13 dl/gで、A成分の含有量69重量%、極限粘度 ( $[\eta]$ ) A) 3.1 dl/g、B成分が含有量31重量%、エチレン含有量32重量%、極限粘度 ( $[\eta]$ ) B) 3.2 dl/gであり、 $[\eta] B / [\eta] A$  1.0のポリプロピレンブロック共重合体を得た。このブロック共重合体粉末を用いて、ペレット化時の熔融押出し温度条件をシリンダーゾーンNo. 1~2が280℃、No. 3~4が290℃、No. 5~8が230~270℃、ダイス200℃とした以外は、実施例1と同様にペレット化を行った。ペレットは、メルトフローレイト2.6g/10分であり、SR 1.54、融点163℃、極限粘度 ( $[\eta]$ ) 1) 2.01 dl/gであり、分解度は0.36であった。このペレットについて、実施例1と同様に製膜、評価を実施した。評価結果を表2に示した。

#### 【0055】比較例4

実施例3のポリプロピレンブロック共重合体粉末を用いて、混合工程における加えた添加剤をステアリン酸カルシウム0.1重量部、イルガノックス1010を0.2重量部、グットライト3114 (グッドリッチ社製) を0.1重量部、サンドスタップP-E PQ (サンド社製) を0.1重量部とし、比較例1の押出機を用い、シリンダーゾーンNo. 1が220℃、No. 2~4が300℃、ダイス300℃の条件下で熔融押出しを行いペレット化した。結果を表2に示した。

#### 【0056】比較例5

実施例3のポリプロピレンブロック共重合体粉末を用いて、混合工程における加えた添加剤をステアリン酸カルシウム0.1重量部、スミライザーBHT 0.2重量部、イルガノックス1010を0.1重量部、2,5-ジメチル2,5-ジ (ターシャリブチルパーオキシ) ヘキサン0.14重量部とし、比較例1の押出機を用い、シリンダーゾーンNo. 1が220℃、No. 2~4が330℃、ダイス330℃の条件下で熔融押出しを行いペレット化した。結果を表2に示した。

#### 【0057】

【表1】

表 1

実施例 および 比較例	ポリプロピレンブロック共重合体組成										熔融試験条件		改質ブロック共重合体			分解度
	プロピレン重合体			エチレン-プロピレン共重合体				$\frac{[\eta] B}{[\eta] A}$	〔 $\eta$ 〕 AB dl/g	混練 温度 ℃	ラジカ ル発生 剤の添 加	MFR g/10分	SR	〔 $\eta$ 〕 I dl/g		
	含有量 wt%	〔 $\eta$ 〕 A dl/g	含有量 wt %	エチレン 含有量 wt %	〔 $\eta$ 〕 B dl/g											
					含有量 wt %	〔 $\eta$ 〕 B dl/g										
実施例1	67	2.9	33	32	32	3.6	1.2	3.13	300	有	3.8	1.42	1.80	0.42		
実施例2	67	2.9	33	32	32	3.6	1.2	3.13	330	無	2.3	1.56	2.08	0.34		
比較例1	67	2.9	33	32	32	3.6	1.2	3.13	220	無	0.5	1.25	2.89	0.08		
比較例2	67	2.9	33	32	32	3.6	1.2	3.13	220	有	2.2	1.17	2.00	0.36		
比較例3	67	2.9	33	32	32	3.6	1.2	3.13	280	無	0.8	1.26	2.48	0.21		
実施例3	69	3.1	31	32	32	3.2	1.0	3.13	290	有	2.6	1.54	2.01	0.36		
比較例4	69	3.1	31	32	32	3.2	1.0	3.13	300	無	0.5	1.31	2.72	0.13		
比較例5	69	3.1	31	32	32	3.2	1.0	3.13	330	有	54	<1.2	1.09	0.65		

【表 2】



表 2

実施例 および 比較例	加工性 樹脂圧 kg/cm <sup>2</sup>	フ ィ ル ム 特 性						
		外観	ヘイズ	グロス	衝撃強度 (-10℃)	引裂強度 (MD)	耐ブロッキング性	耐溶剤性
			%	%	kg-cm/mm	kg/cm	g/100cm <sup>2</sup>	wt%
実施例1	155	良好	20	46	110	27	17	2.5
実施例2	162	良好	31	33	93	26	25	2.1
比較例1	290	良好	56	13	84	14	10	1.7
比較例2	162	良好	36	21	98	20	19	2.1
比較例3	244	良好	46	18	85	15	12	1.6
実施例3	176	良好	27	38	98	26	15	2.3
比較例4	301	良好	42	24	75	14	<10	1.4
比較例5	28	不良	20	42	13	17	24	7.3

## 【0059】実施例4

内容積23m<sup>3</sup>の攪拌機付重合槽を使用して、特公平3-46001号公報実施例3に記載の固体触媒、ジエチルアルミニウムクロライド、電子供与体としてεカプロラクトン及び水素の共存下にヘプタンを溶媒として重合温度60℃、重合圧力9kg/cm<sup>2</sup>G、気相水素濃度1.5%でプロピレンを6時間重合し、引き続いて、同一の重合槽において、重合温度50℃、重合圧力5kg/cm<sup>2</sup>Gで、3時間プロピレンとエチレンを重合した。エチレン濃度30%、H<sub>2</sub>濃度4.5%になるように、エチレン、プロピレン、H<sub>2</sub>を供給した。

【0060】得られたポリプロピレンブロック共重合体は、極限粘度(〔η〕AB)3.11dl/gで、A成分の含有量74重量%、極限粘度(〔η〕A)3.1dl/g、B成分が含有量26重量%、エチレン含有量30重量%、極限粘度(〔η〕B)3.1dl/gであり、〔η〕B/〔η〕A1.0であった。

【0061】このブロック共重合体粉末100重量部

に、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、スミライザーBHT 0.2重量部、イルガノックス1010 0.1重量部を加え混合した後、比較例5の条件下で溶融押出しを行いペレット化した。ペレットは、メルトフローレイト 2.1g/10分、SR 1.31、融点163℃、極限粘度(〔η〕I)2.21dl/gであり、分解度は0.29であった。このペレットについて、実施例1と同様に製膜、評価を実施した。評価結果を表4に示した。

## 【0062】比較例6～10

表3に示したポリプロピレン単独重合体、またはポリプロピレンブロック共重合体を用いて、それぞれ表3に記載の混練温度とした以外は比較例1と同様に混合およびペレット化を行い、分析、製膜、評価を実施した。結果を表4に示した。

## 【0063】

## 【表3】

表 3

実施例	ポリプロピレンブロック共重合体組成							溶融混練条件			改質ブロック共重合体			分解度	
	プロピレン重合体			エチレン-プロピレン共重合体				$\frac{[\eta] \text{ B}}{[\eta] \text{ A}}$	$(\eta) \text{ AB}$ dl/g	混練 温度 ℃	ラジカ ル発生 剤の添 加	MFR g/10分	SR		$(\eta) \text{ I}$ dl/g
	含有量 wt%	$(\eta) \text{ A}$ dl/g	含有量 wt %	エチレン 含有量 wt %	$(\eta) \text{ B}$ dl/g										
および 比較例	74	3.1	26	30	3.1	1.0	3.11	330	無	2.1	1.31	2.21	0.29		
実施例4	100	3.07	0	—	—	—	3.07	220	無	0.6	1.32	3.02	0.02		
比較例6	73	2.7	27	12	4.3	1.6	3.13	220	無	1.0	1.37	2.83	0.10		
比較例7	75	2.3	25	31	1.5	0.7	—	220	無	2.4	1.52	—	—		
比較例8	63	3.2	37	58	4.0	1.3	3.50	330	無	2.0	1.50	2.26	0.35		
比較例9	74	1.8	26	47	7.3	4.1	3.25	330	無	5.4	1.16	2.51	0.34		
比較例10															

【表4】

表 4

実施例 および 比較例	加工性 樹脂圧 kg/cm <sup>2</sup>	フ ィ ル ム 特 性						
		外観	ヘイズ %	グロス %	衝撃強度 (-10°C) kg-cm/mm	引裂強度 (MD) kg/cm	耐ブロッキング性 g/100cm <sup>2</sup>	耐溶剤性 wt%
実施例 4	166	良好	27	40	30	11	12	1.4
比較例 6	283	良好	31	30	9	2	<10	1.0
比較例 7	220	良好	20	46	17	6	15	1.2
比較例 8	150	良好	7.8	95	24	67	95	6.7
比較例 9	110	不良	60	11	65	54	18	1.9
比較例 10	82	不良	80	7	89	19	<10	4.4

【0065】

【発明の効果】本発明により、加工性、機械的強度、透

明性、光沢に優れたポリプロピレンブロック共重合体を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 白谷 英助

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内